



特許登録

昭和47年3月1日

特許庁長官 井土文久

1. 発明の名称

新規な金属含有アゾ染料の製法

2. 発明者

住所 東京都渋谷区恵比寿2番地1
 佐土谷花學工業株式会社内
 氏名 芥葉寅郎
 (ほか2名)

3. 特許出願人

郵便番号 105-91
 住 所 東京都渋谷区恵比寿2番地1
 名 称 (53) 佐土谷花學工業株式会社
 代表者 取締役社長、原
 電 話 502-6171
 方文立
 47.3.1
 特許庁
 47.3.1
 (53) 佐土谷花學工業株式会社

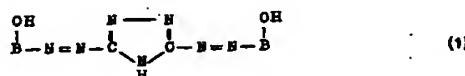
明細書

1. 発明の名称

新規な金属含有アゾ染料の製法

2. 特許請求の範囲

一般式(1)



(式中Bは該水酸基の隣接位置でカップリングするベンゾール系、ナフタリン系およびピラゾロン系、カップリング成分の残基を表わす。)

で表わされるジスアゾ染料を金属化するか、金属化後さらにアンモニア、脂肪族アミン、脂環族アミン、異節環状アミンを作用させるか、あるいはジスアゾ染料(1)に上記各種アミンの存在下で金属付与剤を作用させることを特徴とする、一般式(2)

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 48-89932

⑬公開日 昭48.(1973)1124

⑫特願昭 47-20565

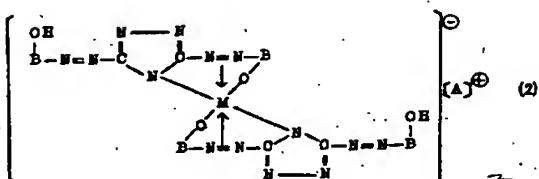
⑭出願日 昭47.(1972)3.1

審査請求 未請求 (全9頁)

序内整理番号 52日本分類

7132 47	Z3 D1Z
6540 47	48 B0
7265 46	116 B0

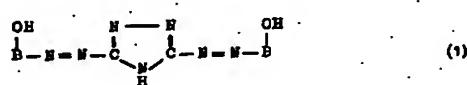
特許庁
47.3.1
新規な金属含有アゾ染料の製法



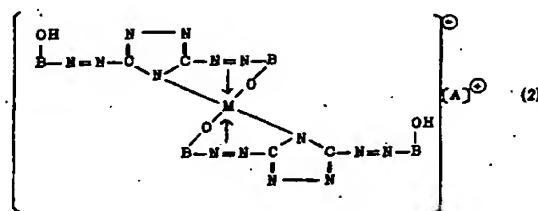
(式中Mはクロムまたはコバルト原子、 A^{\oplus} はプロトン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、脂環状アンモニウムイオンまたは異節環状アンモニウムイオンを表わし、Bは上記で定義したカップリング成分残基を表わす。)で表わされる新規な金属含有アゾ染料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な金属含有アゾ染料の製法に関する。さらに詳細には本発明は一般式(1)



(式中Bは酸水銀基の直接位臵でカブプリングするベンゾール系、ナフタリン系およびピラゾロン系カブプリング成分の残基を表わす。)で表わされるジスアゾ染料をクロムまたはコバルト付与剤で処理して金属化するが、金属化後さらにアンモニア、脂肪族アミン、脂環族アミン、異筋環状アミンを作用することによって、あるいは(1)式のジスアゾ染料を水または有機溶媒中で上述した各種アミンの存在下に金属付与剤で処理することによつて、次の一般式(2)



(式中Mはクロムまたはコバルト原子、 $[A]^\oplus$ はプロトン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、

-3-スルホン酸ソーダ(ベンゾイル丁酸)、1-(2',5'-ジスルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(4'-メルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、ジエチル-ロ-アミノフェニール、ジブチル-ロ-アミノフェニール、ロ-クレゾール、β-ナフトール、6-ブテル-β-ナフトール、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2',5'-ジクロロフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(3'-メチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン等が挙げられる。

次に行なわれる金属化処理は公知の方法で行なうことができる。例えばクロム化処理は、このジスアゾ染料(1)がスルホン酸基、カルボン酸基などのイオン化性置換基を有するときは水溶液中で、イオン化性置換基を有しない場合は水に比較的難溶性であるから有機溶媒例えばジメチルホルムアミド溶媒中で、5倍のクロム塩、例えば水酸化クロムまたは酢酸クロムで処理することにより組合よく行なうことができる。またコバルト化は弱酸性

特開昭48-89932(2)

脂肪族アンモニウムイオン、脂環族アンモニウムイオン、異筋環状アンモニウムイオンを用わし、Bは上記で定義した通りのカブプリング成分残基を表わす。)

で表わされる新規な金属含有アゾ染料を製造する方法に關する。

上記(1)式で表わされるジスアゾ染料は5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール(タアナゾール)をナトラシ化し、一般式M-B-OH(但しMは上記で定義した通りである。)で表わされるカブプリング成分とカブプリングすることにより得られる新規な化合物である。M-B-OHの好適な例としては、8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ソーダ(Ⅲ級)、2-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ソーダ(Ⅳ級)、1-ナフトール-4-スルホン酸ソーダ(ⅢⅢ級)、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ソーダ(Ⅱ級)、2-ナフトール-6,8-ジスルホン酸ソーダ(Ⅲ級)、1-ナフトール-5-スルホン酸ソーダ(Ⅲ級)、6-ベンゾイル-1-ナフトール

ないしアルカリ性溶媒中で3倍のコバルト塩例えば水酸化コバルト、酢酸コバルトおよび硫酸コバルトなどによつて行なうことができるし、また3倍のコバルト塩化合物、例えば脂肪族あるいは芳香族のオキシカルボン酸またはジカルボン酸のコバルト塩化合物によつても金属化することができる。

本発明において、行なわれる、各種アミンによる、前記金属化された染料の各種アンモニウム塩化は種々の方法によつて行なうことができる。例えば(1)式のジスアゾ染料をジメチルホルムアミド溶媒中で水酸化クロムでクロム化して得られるクロム含有染料またはアルカリ性水溶液中で硫酸コバルトでコバルト化して得られるコバルト含有染料を有機溶媒例えば酢酸あるいは硫酸例えば塩酸で処理し、陽イオンを水素イオンに置換して各種アミンで処理することにより本発明の目的染料は得られる。

また(1)式のジスアゾ染料を水または有機溶媒中で各種アミンの存在下にサリチル酸クロムまたはサリチル酸コバルトで処理することによつても本

特開昭48-89932 (3)

スルホン酸基、カルボン酸基のようなイオン化性置換基を有しないものは塩化ビニール等の合成樹脂の着色にまたビニロン、ナイロン、羊毛、酢酸人絹等の繊維製品の染色に使用することにより諸種ロク度の高い橙色から黒色に染色された染着物をうることができると、さらに上記した各種アミンでアミン化することにより電子写真印刷用染料としても使用が可能であるが特にアセトンやアルコールのような有機溶剤に対する溶解度が向上するためポーラルベン用インク、印刷インクの素材として、また木材などの塗料として極めて適当である。

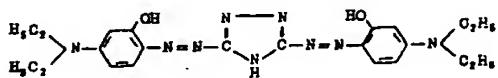
次に実施例を挙げて本発明の方法を説明するが、文中部および多とあるのは別に記載のない限り重量部および重量多を意味するものとする。

実施例1

ニトロジル硫酸 29.8 部(ニトロジル硫酸中に
は重硝酸ナトリウム 14.7 部を含有する。)をかきませながら -5 ~ 0 ℃でタアナゾール 9.9 部を
60%酢酸 9.9 部に溶解し元液を漏下し、1時間

クロム含有錠を水 500 部に懸濁し、水酢酸
10 部を加えて約 1 時間かきませた後染浴を離別
し水 200 部で洗浄したところ下記構造式を有する
新規な染料が得られた。

かきませながら溶液中に過剰の亜硝酸を存在させ
てテトラゾ化した。次いで少量の尿素を加えて更
硝酸を除去した後、N,N-ジエチル-β-アミノ
フェノール 5.0 部を水酢酸 6.0 部に溶解した液
を 0 ~ 2 ℃で上記タアナゾールのテトラゾニウム
塩溶液に加え、即座アンモニウム 22.0 部を 1 時
間で加えてカップリングした。このカップリング
終了液を水水 2000 部の中にあけ 48%水酸化
ナトリウム水溶液 22.6 部を加え、析出した暗赤
褐色の沈殿を分離、70 ℃で乾燥することによ
り下記式で示されるジスアゾ染料



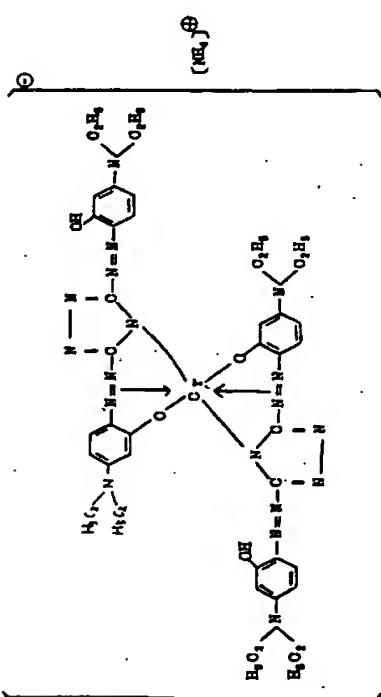
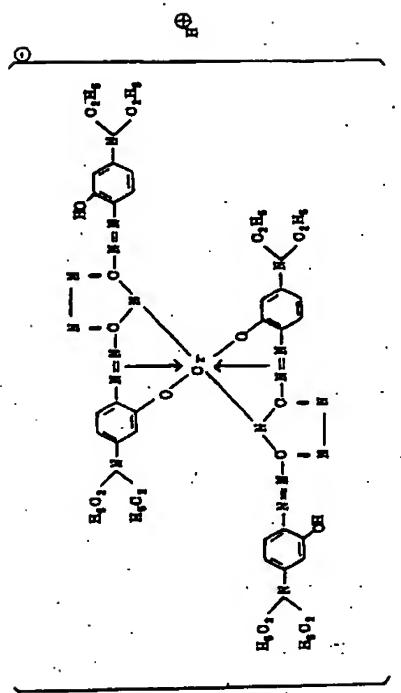
が得られた。

このジスアゾ染料 4.0 部をジメチルホルムア
ミド 400 部に溶解し、ギ酸クロム 1.11 部(ク
ロム 2.54 部に相当する。)を加え、110 ℃で
3 時間かきませ反応を完結させた。反応後熱湯
3000 部に移し、放冷して染料を離別し、この

特開昭48-89932 (4)

この染料ケーラを水300部に加え70℃に加热しよく膨潤させ、アンモニア(100多滴算)4部を添加後同温度で2時間かきませた。放冷後析出している染料を離別、60℃で乾燥した。

このようにして得られた新規なクロム含有縮緼染料のアンモニウム塩

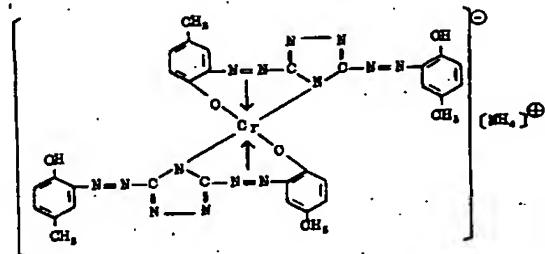
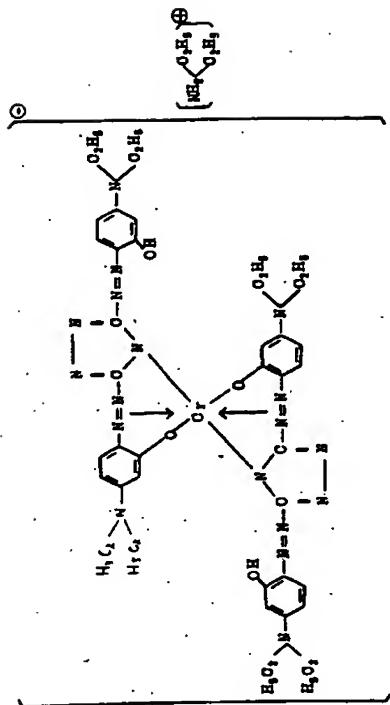


は深赤色の粉末であり、塗化ビニル等の合成樹脂の着色にまたナイロン、ピユロン、羊毛、豚革人絨等の繊維製品の染色に使用することにより諸堅口底のすぐれた深赤色の染着物が得られたが、この染料は常にアルコールに対する溶解度がすぐれているため、ガルベン用インク、印刷インクの素材としてまた木材をどの染料としても極めて適していた。上の例でアンモニアの代りにジエチルアミン57部を使用してジエチルアミン化したところ下記の深赤色の染料が得られた。

特開昭48-88932 (5)

実施例2

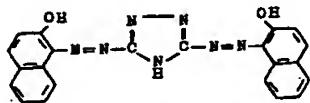
実施例1で使用したジエチル-カ-アミノフェノール 53.0 部の代りにカ-クレゾ-ル 21.6 部を使用し、実施例1と全く同様に反応させたところ下記構造式で示される価値ある新規な緑色の染料が得られた。



上の例でアンモニアの代りにセノエタノールアミン 6.2 部を使用してエタノールアミン化したところ、上記構造式で、アンモニウムイオンの代りにエタノールアミンイオンを有する緑色の染料が得られた。

実施例3

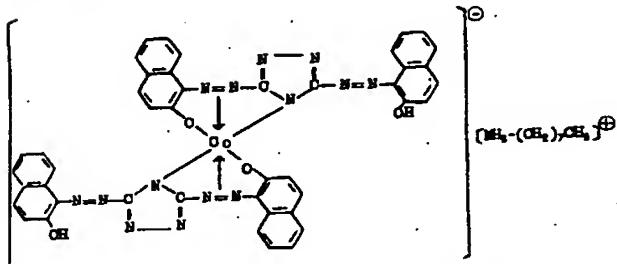
タブナソール 9.9 部を実施例1と同様にナトラゾ化し、 β -ナフトール 28.8 部とカップリングすることにより下記式で示されるジスアゾ染料



が得られた。このジスアゾ染料 4.09 部をエチルセロソルブ 40.9 部に加え、40%苛性ソーダ水溶液 6.0 部を滴下して溶解させた。次にコバルト含有量が 2.3 原子%である硫酸コバルト 1.95 原子%部を滴下し、100°Cで3時間かきませ反応を完結させた。反応終了後熱湯 2500 部に移し、放冷して染料を識別した。このコバルト含有錠塩染料を水 500 部に懸濁し氷酢酸 1.5 部を加えて約 1 時間かきませた後、染料を識別し水洗した。

この染料ケ-キを水 400 部に加え 70°Cに加熱、よく攪拌しユ-オクタルアミン 8.4 部を加えて同温度で 3 時間かきませた後、放冷して染料を

識別、乾燥し得た。このようにして得られた次式の染料



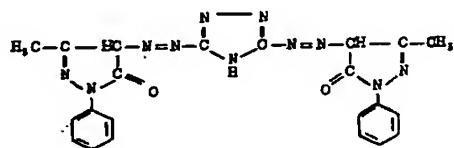
は帶緑黒色の粉末であり、ビニロン、羊毛、錦織物の繊維製品の染色に使用することにより、錦織物のすぐれた帶緑黒色の発着物が得られたが、特にエチルセロソルブに対する良好な溶解度のために、ボールペン用インク、印刷インクの素材としてまた木材などの染料として極めて適している。

上の例でヨ-オクタルアミンの代りにトリメチルアミン 5.8 部を使用してトリメチルアミン化したところ、上記構造式でヨ-オクタルアミンイオ

ンの代りにトリメチルアミノイオンを有する番號
黒色の粉末が得られた。

実施例 4

タブナゾール 9.9 部を実施例 1 と同様にテトラ
ゾ化し、1-フェニル-3-メタル-5-ピラゾ
ロン 5.4.6 部とカップリングすることにより、下
記式で示されるジスアゾ染料

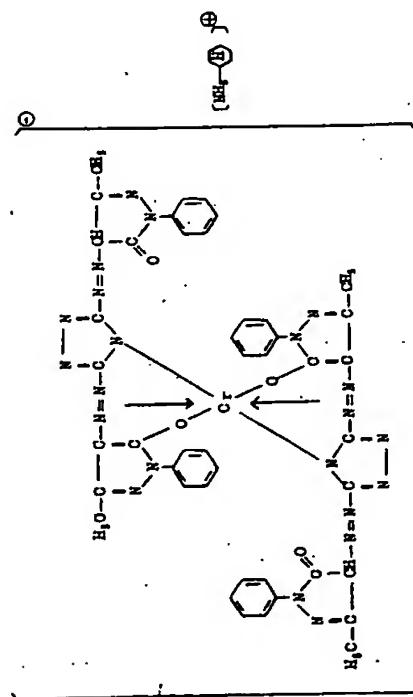


が得られた。このジスアゾ染料 4.6.9 部をジメチ
ルホルムアミド 400 部に加え 4.0 当量ソーダ
水溶液 60 部を滴下して溶解させた。次にクロム
含有量が 1.9 容量当であるクロムカリウムアン
セニウム 1.6.3 容量部を滴下し 100 度で 3 時間
かきませ反応を完結させた。反応終了後熱湯 3000
部に浴し、放冷して染料を離別した。このクロム

特開昭48-89932 (6)

錯塩染料を水 500 部に懸濁し 5.6 当量水溶液
をコンゴレッド酸性を示すまで加えた後 1 時間か
きませて次に過剰水洗した。

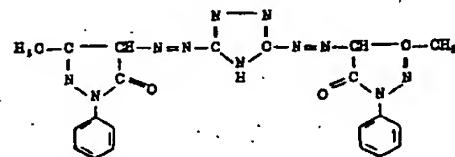
この染料ケーラーを水 400 部に加え 70 度に加
熱、よく懸濁させ、シクロヘキシルアミン 5.9 部
を加えて同温度で 3 時間かきませた後放冷して染
料を離別、乾燥した。このようにして得られた染
料



は暗赤褐色の粉末であり、ビニロン、ナイロン、
羊毛および絹織物等の繊維製品の染色に使用す
ることにより、錆紅ロウ底のすぐれた暗赤褐色の
染着物が得られたがこの染料は特にアルコールに
対する溶解度が良好なため、ポールベン用インク、
印刷インクの素材としてまた木材などの塗料とし
て極めて適していた。

実施例 5

実施例 4 で得られた下記構造式のジスアゾ染料

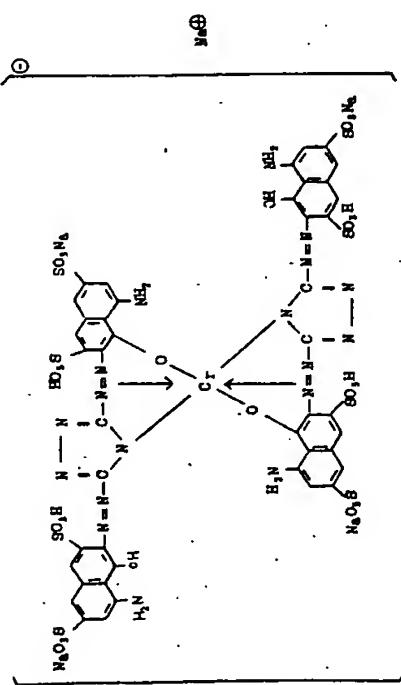
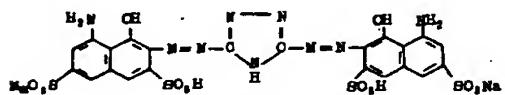


4.6.9 部をジメチルホルムアミド 400 部に加え、
4.0 当量ソーダ水溶液 60 部を滴下して溶解させた。
次にクロム含有量が 1.9 容量当であるクロム
カリウムアンセニウム 1.6.3 容量部を滴下し、
さらにシクロヘキシルアミン 5.9 部を加えて 100

て3時間かきませて反応させた後、熱湯5000
部に移し、放冷して染料を離別し、70℃で乾燥
した。このようにして得られた染料は暗赤褐色の
粉末であり、実施例4で得られたものと同一の構
造式を有していた。

実施例6

タアナゾール9.9部を実施例と同様にテトラジ
化した。このテトラゾニウム塩溶液を8.5±8.
アミノ-1-ナフトール-5,6-ジスルホン酸ソ
ーダ(日酸)5.47部と苛性ソーダ2.96部を含
む水5000部に徐々に注加しカクブリンクし
た。このカクブリンク槽に食塩500部を加えて
塩析し、析出した暗赤褐色の沈殿を離別、60
℃で乾燥することにより下記構造式で示されるジスア
ゾ染料



特開昭48-89932 (7)

が得られた。このジスアゾ染料を水500部に溶
解し、苛性ソーダ8.6部を添加した。次にクロム
クロム9.4部(クロム2.6部に相当する。)を含有
する水溶液100容量部を滴下し、70℃で3時
間かきませて反応させた。反応終了後食塩70部を
加え塩析し、析出した沈殿を離別、60℃で乾
燥、粉碎すると下記構造式を有する黒色粉末の染
料

が得られた。この染料は水に良く溶解し、弱酸性
浴槽中でピニロン、ナイロン、羊毛および合成繊
維等の織物製品の染色に使用することにより鮮豊
な黒度のすぐれた黒色の染着物が得られた。

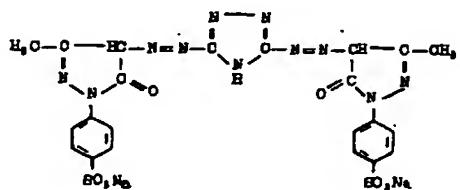
実施例6と同様に下記構造式で示されるジスア
ゾ染料をクロムシおよびコバルトで酸塩化し、新規
な金属含有ジスアゾ染料を得た。

実施例	ジスアゾ染料構造式	金属の種類	水溶液中の金属 錯塩染料の色
7		コバルト	青赤黑色
8		コバルト	青赤黑色
9		コバルト	藍紫色

実施例 10

グアナゾールヌタ部を実施例 1 と同様にアトラソ化した。このアトラソニウム塩溶液を 9.5 部、1-(4'-スルホフェニル)-5-メチル-5-ピラゾロン 5 & 5 部と可溶ソーダ 2.96 部を含んでいる水 5000 部に徐々に注加しカクブリんとした。このカクブリングに食塩 500 部を加えて媒斬し、析出した黄色の沈殿を離別し、60℃で乾燥することにより下記式で示されるジスアゾ染料

9.2.5 容量部を滴下し、80℃で 5 時間かきさせ反応させた。反応終了後食塩 7.5 部を加え媒斬し、析出した沈殿を離別し、60℃で乾燥、粉砕すると赤褐色粉末の染料

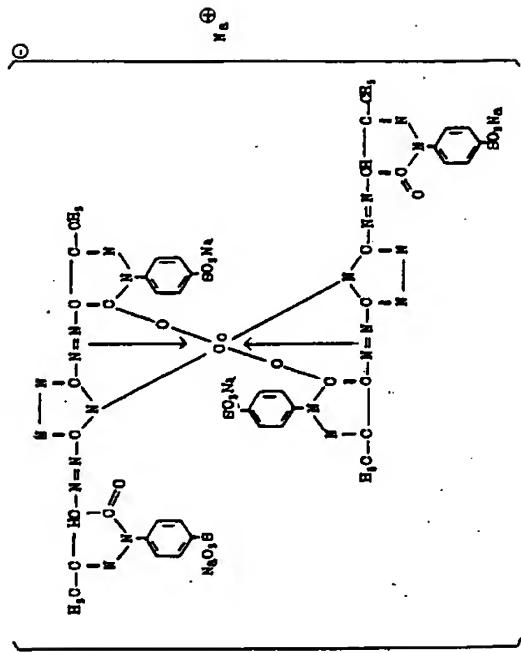


を得られた。このジスアゾ染料 31.5 部を水 500 部に溶解し、可溶ソーダ 4.3 部を添加した。次にコバルト含有量 2.3 容量部である硫酸コバルト

特開昭48-89932 (3)

が得られた。この染料は水に良く溶解するので水溶性インクとして使用できる。またナイロン、ピニロン、羊毛および豚臘人絹等の織物製品の染色に使用することにより階級ロウ度の高い赤褐色に染色された染着物が得られた。

保土谷化学工業株式会社



4. 授与登録の目録

(1) 明細書 1通

5. 前記以外の発明者

住所 東京都北区王子6丁目2番60号
保土谷化学工業株式会社中央研究所内

氏名 前田繁雄

住所 同上

氏名 畠山笑美